

## Method for trioxane isolation

Publication number: DE19732291

Publication date: 1999-01-28

Inventor: FREYHOF REINHARD DR (DE); BITTERLICH STEFAN DR (DE); VANDENMERSCH HUGUES (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- international: **B01D61/36; C07D323/06; B01D61/36; C07D323/00;**  
(IPC1-7): C07D323/06; B01D61/36

- european: B01D61/36; C07D323/06

Application number: DE19971032291 19970726

Priority number(s): DE19971032291 19970726

Also published as:



WO9905137 (A1)

EP1001954 (A1)

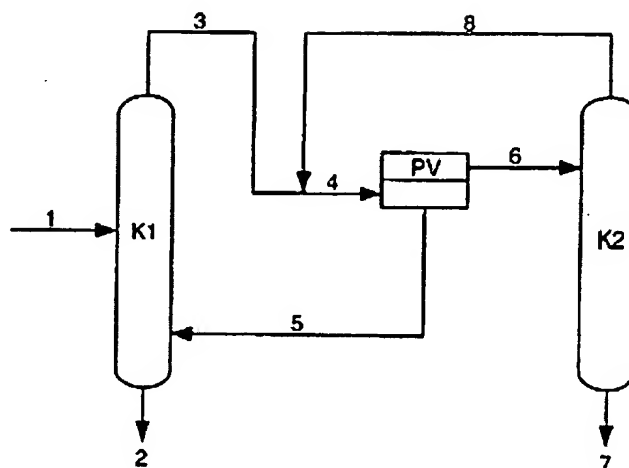
US6200429 (B1)

EP1001954 (A0)

Report a data error here

### Abstract of DE19732291

The invention relates to a method for trioxan isolation from an aqueous mixture basically consisting of trioxan, water and formaldehyde. The method is characterized in that trioxan is withdrawn from the mixture by pervaporation and in that the trioxan enriched mixture (permeate) is separated by trioxan rectification and an azeotropic mixture of trioxan, water and formaldehyde.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO,**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 32 291 A 1**

⑤1 Int. Cl. 6:  
**C 07 D 323/06**  
B 01 D 61/36

⑳ Aktenzeichen: 197 32 291.3  
㉔ Anmeldetag: 26. 7. 97  
④3 Offenlegungstag: 28. 1. 99

DE 197 32 291 A 1

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Freyhof, Reinhard, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Bitterlich, Stefan, Dr., 67246 Dirmstein, DE;  
Vandenmersch, Hugues, 67061 Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Verfahren zur Abtrennung von Trioxan

⑤7 Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.

DE 197 32 291 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, welches im wesentlichen aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser besteht.

- Bei der Herstellung von Trioxan entsteht ein azeotropes Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht. Aus diesem Gemisch wird Trioxan extraktiv mit Hilfe eines Schleppmittels, wie z. B. chlorhaltige Schleppmittel wie Methylenchlorid oder Benzol abgetrennt. Weitere Bestandteile des Gemisches in untergeordneten Mengen sind in der Regel Ameisensäure, Methylal und Dimethoxydimethylester. In einer nachfolgenden Destillation wird das Schleppmittel zurückgewonnen und der Extraktivdestillation wieder zugeführt. Bei diesem Verfahren müssen große Mengen Schleppmittel eingesetzt und mit hohem Energieaufwand zurückgewonnen werden. Zwangsweise anfallende Emissionen müssen aufwendig entsorgt werden, da Methylenchlorid und Benzol als gefährliche Schadstoffe eingestuft sind.

Aus der EP-A 596 381 ist ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan bekannt, welches Wasser durch Pervaporation aus dem azeotropen Gemisch entfernt.

- Das Verfahren der EP-A 596 381 sei anhand der **Abb. 1** im folgenden kurz erläutert:  
Einem wäßrigen Gemisch (Leitung 1) bestehend aus 65 Gew.-% Trioxan, 27,5 Gew.-% Wasser und 7,5 Gew.-% Formaldehyd wird in einer Pervaporationseinheit 2, die eine Membran 3 aus Polyvinylalkohol der Firma Sulzer Chemtech GmbH-Membrantechnik, D-66540 Neunkirchen/Saar enthält, Wasser (Leitung 4) entzogen. Die Trennung erfolgt bei 90°C. Der Druck auf der Retentatseite 5 beträgt 1 bar, auf der Permeatseite 6 50 mbar. Man erhält als Permeat Wasser und als Retentat ein Gemisch aus 84 Gew.-% Trioxan, 10 Gew.-% Formaldehyd und 6 Gew.-% Wasser (Leitung 7). Das Retentat wird in einer Rektifikationskolonne 8 unter Normaldruck in reines Trioxan (Sumpfsprodukt, Leitung 9) und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (Kopfprodukt, Leitung 10) zerlegt.

Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß es keine vollständige Trioxanaufarbeitung bietet. Eine Rückführung des Kolonnenstroms 10, beispielsweise vor die Pervaporation, wäre nicht sinnvoll, da sich Formaldehyd anreichern würde.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus diesem azeotropen Gemisch bereit zu stellen, welches eine möglichst vollständige Gewinnung des Trioxans bietet.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Vorteile einer weitgehend quantitativen Aufarbeitung des Reaktorausstrages mit einer möglichst vollständigen Rückgewinnung des Trioxans und Formaldehyds. Es sind darüber hinaus keine weiteren Einsatzstoffe erforderlich.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand der **Abb. 2** erläutert.

Der Strom 1 stellt den Reaktorausstrag dar, der bei der Herstellung von Trioxan entsteht. Dieser besteht in der Regel im wesentlichen aus 35 bis 45 Gew.-% Trioxan, 35 bis 45 Gew.-% Wasser und 15 bis 30 Gew.-% Formaldehyd. Strom 1 wird in eine 1. Rektifikationskolonne K1 geleitet, in welcher eine Auftrennung in 2 Fraktionen erfolgt, wobei Strom 2 ein Gemisch aus Wasser und Formaldehyd und Strom 3 das azeotrope Gemisch enthält.

- Bevorzugt erfolgt die Destillation in einer Rektifikationskolonne K1, welche bis zu 60 Böden aufweisen kann. In der Regel erfolgt die Destillation unter Normaldruck.

Der Strom 2 wird anschließend in die Formaldehydaufkonzentrierung zurückgeführt. Das azeotrope Gemisch (Strom 3) wird in eine Pervaporationseinheit (PV) überführt, die geeignete Membranen zur organophilen Pervaporation enthält. Bei den verwendeten Membranen handelt es sich üblicherweise um porenfreie Polymermembranen, in denen sich die permeierende Komponente löst und durch die Membran hindurch diffundiert.

- Als geeignete Membranen seien beispielsweise solche aus Polydimethylsiloxan und Polyetheramidblockcopolymeren genannt. Die Polydimethylsiloxanmembran enthält vorzugsweise einen hydrophoben Zeolithen. Die Dicke der Membran beträgt vorzugsweise von 5 bis 200 µm, bevorzugt von 50 bis 150 µm. Derartige Membranen sind unter dem Handelsnamen Pervap® 1070 der Firma Sulzer Chemtech GmbH-Membrantechnik und PEBA 40 der Firma GSE (Gesellschaft für Spezialfolienentwicklung) im Handel erhältlich.

Vorzugsweise erfolgt die Pervaporation bei Temperaturen von 70 bis 120°C, vorzugsweise von 80 bis 90°C und einem Druck von 1 bis 3, vorzugsweise von 1 bis 1,5 bar auf der Retentatseite und 10 bis 150 mbar, vorzugsweise von 10 bis 20 mbar auf der Permeatseite.

Der an Trioxan verarmte Strom 5 (Retentat) wird in die erste Destillationskolonne K1 zurückgeführt, während der mit Trioxan angereicherte Strom 6 (Permeat) in eine zweite Destillationskolonne K2 geführt wird, in welcher anschließend eine Rektifikation erfolgt. Hierbei erhält man eine Trioxanfraktion (Strom 7) und ein azeotropes Gemisch aus den vorstehend genannten Bestandteilen (Strom 8). Dieses Gemisch wird wiederum vor die Pervaporationseinheit zurückgeführt (Strom 4). Die Trioxanfraktion ist das Produkt und (Strom 7) wird in einen Reaktor geleitet, in welchem aus Trioxan Polyoxyethylene hergestellt werden.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind keine zusätzlichen Komponenten erforderlich. Der Austrag aus dem Reaktor wird weitestgehend quantitativ zur (Rück)gewinnung der Einsatzstoffe Formaldehyd und Trioxan aufgearbeitet.

## Beispiel

- Ein wäßriges Gemisch (Strom 1) bestehend aus 40 Gew.-% Trioxan, 40 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-% Formaldehyd wurde in einer ersten Destillationskolonne (K1, 25 Stufen) unter Normaldruck in ein Wasser/Formaldehyd Strom (Strom 2) und in ein azeotropes Gemisch (Strom 3) getrennt.

Strom 3 wurde in die Pervaporationseinheit geleitet, welche eine Membran aus Polydimethylsiloxan mit einem hydro-

phoben Zeolithen enthielt. Die Gesamtdicke betrug 200 µm, die Stützschrift bestand aus Polyacrylnitril. Die Dicke der Trennschicht betrug 15–20 µm. (Membran Pervap® 1070 der Firma Sulzer Chemtech GmbH-Membrantechnik). Die Trennung erfolgte bei 80°C. Der Druck auf der Retentatseite (5) betrug 1 bar, auf der Permeatseite (6) 10 mbar. Das mit Trioxan angereicherte Gemisch (Strom 6) trennte man in einer zweiten Destillationskolonne (K2 40 Stufen) unter Normaldruck in Trioxan (Strom 7) und wiederum in ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd (Strom 8) auf. Dieses Gemisch wurde vor die Pervaporation (PV) zurückgeführt (Strom 4).

Der an Trioxan verarmte Strom (Strom 5) wurde der ersten Destillationskolonne (K1) zugeführt. Der Sumpfstrom aus dieser Destillationskolonne wurde in die Formaldehyd-Aufkonzentrierung weitergeleitet.

Die Mengen und Konzentrationen der verschiedenen Ströme sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Strom 1	Strom 2	Strom 3	Strom 4	Strom 5	Strom 6	Strom 7	Strom 8
Menge (kg/h)	8000	4850	5892	8826	2742	6084	3150	2934
Trioxan (Gew.-%)	40	1	58,1	61,4	9,9	84,6	99,95	68
Wasser (Gew.-%)	40	66	30,6	29,2	65,8	12,7	0,05	26,3
FA (Gew.-%)	20	33	11,3	9,5	24,3	2,7	0	5,7

Insgesamt konnten

98,4 Gew.-% Trioxan, bezogen auf 3200 kg eingesetztem Trioxan

~ 100 Gew.-% Formaldehyd, bezogen auf 1600 kg eingesetztem Formaldehyd zurückgewonnen werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pervaporation bei einer Temperatur von 70 bis 120°C durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pervaporation bei einem Druck von 1 bis 3 bar auf der Retentatseite und 10 bis 150 mbar auf der Permeatseite durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pervaporation mit einer Membran aus Polydimethylsiloxan oder aus einem Polyetheramidblockcopolymer durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd nach der Rektifikation in die Pervaporation zurückführt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

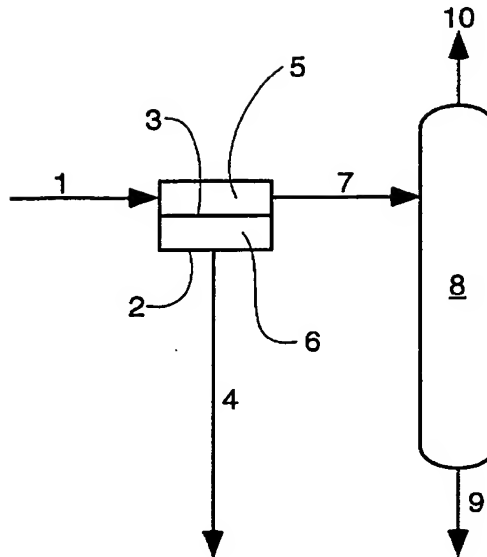


FIG. 2

